

JP2000294230

Publication Title:

SLURRY FOR FORMING NEGATIVE ELECTRODE COATING FILM FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a slurry for forming a negative electrode coating film used in a lithium ion secondary battery as well as a lithium ion secondary battery using the slurry which forms a negative electrode with an excellent adhesion among carbon particles and between a carbon particle and a current collector, a high discharge capacity and an excellent durability in charge/discharge cycles.

SOLUTION: A negative electrode coating film used in a lithium ion secondary battery is formed by utilizing this slurry for forming coating film containing a carbon material as a negative active material consisting of one kind or more selected from graphitization retardant carbon, mesophase carbon microbeads, mesophase carbon fiber, kish graphite, artificial graphite and natural graphite in combination with a binder consisting of water solvent and a mixed hydrate of acrylic copolymer aqueous emulsion and carboxymethyl cellulose by 2-10 wt.% with respect to the carbon material.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Patent Logistics, LLC

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-294230

(P2000-294230A)

(43) 公開日 平成12年10月20日 (2000. 10. 20)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|------------------------------|-------|---------|-------------|
| H 0 1 M | 4/04 | H 0 1 M | A 5 H 0 0 3 |
| | 4/02 | | D 5 H 0 1 4 |
| | 4/58 | | 5 H 0 2 9 |
| | 4/62 | | Z |
| | 10/40 | 10/40 | Z |
| 審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁) | | | |

(21) 出願番号 特願平11-103142

(22) 出願日 平成11年4月9日 (1999. 4. 9)

(71) 出願人 000233572

日立粉末冶金株式会社

千葉県松戸市稔台520番地

(71) 出願人 597176832

ジーエス・メルコテック株式会社

京都市南区吉祥院新田沓ノ段町5番地

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町

1番地

(74) 代理人 100083035

弁理士 前島 肇

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池の負極塗膜形成用スラリーおよびリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 炭素粒子相互および炭素粒子と集電体との密着性に優れ、放電容量が高く、かつ充放電サイクルにおける耐久性に優れた負極塗膜を形成することが可能な、リチウムイオン二次電池の負極塗膜形成用スラリー、およびそれを用いたリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 難黒鉛化炭素、メソフェーズカーボンマイクロビーズ、メソフェーズカーボンファイバー、キッシュ黒鉛、人造黒鉛、天然黒鉛から選ばれる1種以上からなる負極活物質としての炭素材料に、アクリル系共重合体の水性エマルジョンとカルボキシメチルセルロースとの混合水和物および水媒体からなる結着剤を、前記炭素材料に対して2〜10重量%配合した塗膜形成用スラリーを使用してリチウムイオン二次電池の負極塗膜を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極活物質が炭素材料、結着剤がアクリル系共重合体とカルボキシメチルセルロースとの混合水和物および水媒体からなるリチウムイオン二次電池の負極塗膜形成用スラリーにおいて、

前記炭素材料は難黒鉛化炭素、メソフェーズカーボンマイクロビーズ、メソフェーズカーボンファイバー、キッシュ黒鉛、人造黒鉛、天然黒鉛から選ばれる1種以上であり、かつ、

前記結着剤はアクリルースチレン共重合体、アクリルシリコン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系共重合体から選ばれる1種以上の成分を含有する水性エマルジョンとカルボキシメチルセルロースとの混合水和物であり、かつ前記炭素材料に対して2～10重量%を配合したことを特徴とするリチウムイオン二次電池の負極塗膜形成用スラリー。

【請求項2】 前記結着剤の混合水和物中のカルボキシメチルセルロースの配合比率が5～30重量%である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池の負極塗膜形成用スラリー。

【請求項3】 前記結着剤の混合水和物中のカルボキシメチルセルロースがカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩である請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池の負極塗膜形成用スラリー。

【請求項4】 前記アクリル系共重合体の水性エマルジョンの最低造膜温度が60℃以下である請求項1から3のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池の負極塗膜形成用スラリー。

【請求項5】 前記炭素材料は、平均粒子径が10～25μmの範囲にある難黒鉛化炭素、メソフェーズカーボンマイクロビーズ、メソフェーズカーボンファイバー、キッシュ黒鉛、人造黒鉛、天然黒鉛から選ばれる1種以上であり、静置法による見掛け密度値が0.15～1.25g/ccの範囲である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池の負極塗膜形成用スラリー。

【請求項6】 負極活物質が炭素材料、結着剤がアクリル系共重合体とカルボキシメチルセルロースの混合物からなる負極塗膜を有するリチウムイオン二次電池において、

前記炭素材料は難黒鉛化炭素、メソフェーズカーボンマイクロビーズ、メソフェーズカーボンファイバー、キッシュ黒鉛、人造黒鉛、天然黒鉛から選ばれる1種以上であり、

前記結着剤はアクリルースチレン共重合体、アクリルシリコン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系共重合体から選ばれる1種以上の成分を含有する水性エマルジョンとカルボキシメチルセルロースとの混合水和物であり、前記炭素材料に対する配合量が2～10重量%の範囲にあり、かつ、前記負極塗膜の密度値が1.2～1.9g/ccの範囲にある

ことを特徴とする負極塗膜を有するリチウムイオン二次電池。

【請求項7】 前記結着剤の混合水和物中のカルボキシメチルセルロースの配合比率が5～30重量%である請求項6に記載の負極塗膜を有するリチウムイオン二次電池。

【請求項8】 前記結着剤の混合水和物中のカルボキシメチルセルロースがカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩である請求項6または7に記載の負極塗膜を有するリチウムイオン二次電池。

【請求項9】 前記アクリル系共重合体の最低造膜温度が60℃以下である請求項6から8のいずれかに記載の負極塗膜を有するリチウムイオン二次電池。

【請求項10】 前記炭素材料は、平均粒子径が5～25μmの範囲にある難黒鉛化炭素、メソフェーズカーボンマイクロビーズ、メソフェーズカーボンファイバー、キッシュ黒鉛、人造黒鉛、天然黒鉛から選ばれる1種以上であり、静置法による見掛け密度値が0.15～1.25g/ccの範囲である請求項6に記載の負極塗膜を有するリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン二次電池に好適な負極塗膜を形成するための水性スラリーおよびその水性スラリーを用いて形成した負極塗膜を有するリチウムイオン二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウムイオン二次電池の負極活物質としては、炭素材料であるメソフェーズカーボンマイクロビーズ(MCMB)や難黒鉛化炭素が主として用いられている。また、結着剤としてはポリフッ化ビニリデン(PVDF)樹脂に代表されるフッ素系樹脂が主として用いられ、これらの樹脂をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)などの有機溶剤を溶媒として負極活物質と共に混練し、スラリー化することによりリチウムイオン二次電池の負極塗膜形成用スラリーとしている。

【0003】リチウムイオン二次電池はノートパソコンや携帯電話などの充電可能な電源として普及しているが、さらにその適用範囲を拡げるために電池の高容量化や高電圧化が望まれている。このような電池の高容量化、高電圧化の要求を満たすために、負極材料を高容量化し、電位安定性を高めることが必須であり、負極活物質として黒鉛材料を用いる検討が進められている。すなわち、黒鉛材料は結晶性が高いために理論的なリチウム黒鉛層間化合物を形成し、理論的な充放電容量である372mAh/gに近い値を得ることができ、また、電位の安定性も高いからである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、黒鉛材料の結晶構造は層方向の結合力が高いため、粉砕によっ

てリン片状またはリン状の薄片状粒子粉末となる。そのために、従来主として用いられているP V D Fに代表されるフッ素系樹脂からなる結着剤では成膜性が低く、黒鉛粒子間および集電体である銅箔との十分な密着性が得られなかった。その結果、負極活物質として結晶構造の点から有利な黒鉛粉末を適用しても、電気抵抗値が高いために充放電容量が低下したり、大電流時の容量低下が大きくなる。また、繰り返して充放電を行う充放電サイクルにおける容量低下が大きいという欠点があった。さらに、フッ素系樹脂は、高温下で分解し、離脱したフッ素とリチウムが激しく反応することが安全性上の難点として指摘されている。

【0005】また、結着剤としてP V D Fに代表されるフッ素系樹脂を使用する場合には、スラリー化のための溶媒としてNMPなどの有機溶剤を使用するが、近年の環境保全への配慮や作業者の安全性およびコストの低減などの観点から、スラリー化のための溶媒を水性にすることが好ましい。そのような水性スラリーとして、特開平6-310142号公報には、濃硫酸と濃硝酸の混合溶液に黒鉛粉末を浸漬して硫酸を含む黒鉛層間化合物を生成させて、高温まで急熱した際の体積膨張が元の体積の5倍以下となる人造黒鉛粉末に、アクリル系樹脂の結着剤とカルボキシメチルセルロース水溶液を用いてリチウムイオン二次電池の負極形成用スラリー（ペースト）とすることが開示されている。

【0006】この発明は、上記のような問題を解決するためになされたもので、取扱い上の安全性に優れると共に、難黒鉛化炭素やM C M Bなどの合成炭素材料はもとより、リン状またはリン片状の黒鉛材料と集電体との密着性に優れ、放電容量の低下が少なく、充放電サイクルに対する耐久性に優れた負極形成用スラリーおよびそのスラリーにより形成した負極塗膜を有するリチウムイオン二次電池を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、この発明の負極塗膜形成用スラリーは、負極活物質が炭素材料、結着剤がアクリル系共重合体とカルボキシメチルセルロースの混合水和物および水媒体からなるリチウムイオン二次電池の負極塗膜形成用スラリーにおいて、前記炭素材料は難黒鉛化炭素、メソフェーズカーボンマイクロビーズ、メソフェーズカーボンファイバー、キッシュ黒鉛、人造黒鉛、天然黒鉛から選ばれる1種以上であり、前記結着剤は、アクリル系共重合体、アクリル-シリコン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系共重合体から選ばれる1種以上の成分を含有する水性エマルジョンとカルボキシメチルセルロースの混合水和物であり、かつ前記炭素材料に対して2~10重量%を配合したものである。

【0008】また、この結着剤（アクリル系共重合体の

水性エマルジョンとカルボキシメチルセルロースとの混合水和物）中のカルボキシメチルセルロースの配合比率は5~30重量%である。この結着剤中のカルボキシメチルセルロースとしてはカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩が好ましく、また、結着剤中のアクリル系共重合体の水性エマルジョンの最低造膜温度は60℃以下である。さらに、前記炭素材料は、平均粒子径が5~25μmの範囲にある難黒鉛化炭素、メソフェーズカーボンマイクロビーズ、メソフェーズカーボンファイバー、キッシュ黒鉛、人造黒鉛、天然黒鉛から選ばれる1種以上である。これらの炭素材料の静置法による見掛け密度値は0.15~1.25g/ccの範囲である。

【0009】上記のリチウムイオン二次電池の負極塗膜形成用スラリーを用いて形成した負極塗膜は、炭素材料が層方向の結合력이高いリン片状黒鉛粉末またはリン状黒鉛粉末であっても、成膜性が高く、かつ黒鉛粒子間および集電体である銅箔との密着状態も良好なものが得られる。また、形成した塗膜密度値を1.2~1.9g/ccにできるので、一定の容積により多くの活物質を充填した負極となり、より一層小型化した電池の提供が可能となる。

【0010】

【発明の実施の態様】この発明に用いる炭素材料は難黒鉛化炭素、メソフェーズカーボンマイクロビーズ、メソフェーズカーボンファイバー、キッシュ黒鉛、人造黒鉛、天然黒鉛から選ばれる1種以上である。前記のように、炭素粉末の平均粒子径は5~25μmの範囲にあることが望ましい。特開平6-52860号公報や特開平6-295725号公報中にも開示されているように、微細な炭素粉末は表面に多くの活性点を有し、この活性点が電解液と反応して、充放電効率の低下や保存特性の低下が起こる。この観点から、炭素粉末の平均粒子径の下限値は5μmである。これに対し、炭素粉末の平均粒子径が25μmを越える場合には、粗大粒子が多く急速充放電特性が低下する。その理由は、粗大な炭素粉末の中心部にリチウムイオンが到達するまでに時間がかかり、また逆に中心部から炭素材料の表面にリチウムイオンが移動するためにも時間がかかるからである。

【0011】また、炭素粉末は、静置法による見掛け密度値が0.15~1.25g/ccの範囲にある。静置法による見掛け密度値の測定方法は、顔料試験方法（J I S K 5101）に記載されているとおり、評価の際、受器に振動を与えずに一定容積量となったときの質量を測定したものである。見掛け密度値0.15g/ccは、この発明に適用される炭素材料としての下限値であり、この値未満では粒子が微細であるため、炭素材料粉末の表面積が大きくなり過ぎる。そのため、スラリーを調製する際の結着剤や溶媒を多量に必要とすることになる。逆に、静置法による見掛け密度値が1.25g/ccを越える炭素粉末は、粒子が粗大になり、得られる負

極塗膜の放電容量は低下する。なお、受器に振動を与えながら一定容積量とした場合の質量を測定するタップ法による見掛け密度値に比べ、静置法による見掛け密度値は低めとなるが、両密度値には相関性がある。

【0012】負極活物質を炭素材料とした場合に使用する結着剤は、アクリルースチレン共重合体、アクリルシリコン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系共重合体から選ばれる少なくとも1種を用いたアクリル系共重合体の水性エマルジョンとカルボキシメチルセルロースとの混合水和物である。この混合水和物の炭素材料に対する配合量は2~10重量%の範囲で高い放電容量にすることができる。配合量の特に望ましい量は3~7重量%である。配合量が2重量%未満では結着剤としての量が少な過ぎ、炭素粒子を互いに結合させることができない。また、集電体である銅箔との密着性も低くなる。そのため、負極塗膜の電気抵抗値が高くなり、充放電容量を高めることができない。結着剤であるアクリル系共重合体およびカルボキシメチルセルロースはいずれも電気伝導性が低い材料である。したがって、結着剤の配合量が10重量%を越えると結着剤の量が過多になり、負極塗膜の電気抵抗値が高くなる。

【0013】アクリル系共重合体の水性エマルジョンとカルボキシメチルセルロースとの混合水和物からなる結着剤中のカルボキシメチルセルロースの配合比率は5~30重量%であることが好ましい。アクリル系共重合体の水性エマルジョンとカルボキシメチルセルロースとの混合水和物からなる結着剤は、負極活物質である炭素粒子に均一に付着し、炭素粒子間の結合力および負極塗膜と集電体(銅箔)との結合力を高めるので、電気抵抗値を低下させ、かつ放電容量を高めることが可能となる。これはカルボキシメチルセルロースが炭素粒子の分散剤として作用するからであり、配合比率の下限値は5重量%である。この下限値未満では炭素粒子相互の密着力および炭素粒子と集電体との密着力が低下し、所望の強度を有する負極塗膜が得られない。例えば、炭素材料をリン片状の天然黒鉛とし、結着剤をアクリル系共重合体の水性エマルジョンのみとして、カルボキシメチルセルロースを全く含まない結着剤の場合には、リチウムイオンの放電容量が低く、340mAh/g程度になる。逆に、混合水和物中のカルボキシメチルセルロースの配合比率が30重量%を越える場合にも放電容量が低下し、さらに大電流時の容量低下が大きくなる。その理由は、カルボキシメチルセルロースは炭素材料に吸着力が高く、炭素粒子の表面に被膜を形成するが、過剰の被膜が形成されると炭素粒子へのリチウムイオンの透過を妨げると共に、電気絶縁性が高くなって電気抵抗値が上昇するからである。

【0014】カルボキシメチルセルロースは付加する官能基によって種々のものがある。例えば、ナトリウム塩

やアンモニウム塩がある。カルボキシメチルセルロースナトリウム塩はアンモニウム塩と比べ、炭素粒子表面への吸着力が高く、電気絶縁性を高める傾向がある。また、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を用いた負極塗膜では、塗膜内部にナトリウムが存在することになり、充放電の際、このナトリウムがリチウムイオンの移動を阻害するおそれがある。したがって、この発明に用いるカルボキシメチルセルロースとしてはカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩が好適である。

【0015】水性エマルジョンの共重合体成分の塗膜化は、エマルジョン用ポリマーを構成するエマルジョン粒子を集合化することである。この粒子集合化のための臨界温度を最低造膜温度という。この温度はエマルジョン含有塗料を取扱う上で重要な因子となり、この臨界温度より低い温度で塗料(スラリー)を塗布、乾燥して、塗膜化を行った場合には、エマルジョン粒子は部分的に集合化するのみで、不連続な被膜となったり、単に粉末状になるだけで被膜化できない場合もある。そのため、共重合体エマルジョンを含有する塗料によって被膜を形成するためには、最低造膜温度以上で取扱う必要があるが、特別な加熱装置を用意して加熱をしながら塗布することは作業性が悪くなるので望ましくない。

【0016】この発明において使用する結着剤の混合水和物のカルボキシメチルセルロースと共に用いるアクリル系共重合体の水性エマルジョンとしては、前述のとおり、アクリルースチレン共重合体、アクリルシリコン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系共重合体から選ばれる少なくとも1種以上のものである。すなわち、シリコン、スチレンなど2種以上の単量体を構成単位とした共重合体であり、多種多様な共重合体が存在する。この発明の塗膜形成用スラリーおよび負極塗膜に適したアクリル系共重合体の水性エマルジョンにおける最低造膜温度の上限は60℃以下、好ましくは40℃以下、特に好ましくは25℃以下のものである。したがって、特別な加温を行うことなく負極塗膜を形成することができる。また、この最低造膜温度はエマルジョン用の重合体のガラス転移温度に近いので、最低造膜温度が低いものほど、重合体被膜は可撓性が高く、柔軟性を有する被膜となる。そのために、電極を捲回する際の小さな曲率にも負極塗膜が追従でき、負極塗膜の脱落や割れを防止することが可能になる。

【0017】

【実施例】以下に、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

<実施例1>平均粒子径16μm、静置法による見掛け密度値0.28g/ccの天然リン片状黒鉛95重量部に対して、配合比率の異なるアクリルースチレン共重合体のエマルジョン(高圧ガス工業(株)製、商品名:LI-401)とカルボキシメチルセルロースアンモニウム

塩（ダイセル化学(株)製、商品名：DN-10L）を、配合比率を変えて合計5重量部となるように加え、溶媒として純水を用い、固形分37%のスラリーを調製した。これらのスラリーを集電体となる圧延銅箔の上に、ギャップ200 μ mのドクターブレードを用いて塗布し、120℃で10分間乾燥し、ロールプレスを通して、塗膜密度1.6 g/ccの負極塗膜とした。

【0018】（密着性）負極塗膜上に幅18mmのセロファンテープを貼って2kgの荷重で圧着した後、セロファンテープを引き剥がすのに必要な荷重をプッシュプルゲージで測定した。また、負極塗膜の剥離（破壊）状態を観察した。

（電極特性）負極塗膜を銅箔と共にボンチで打ち抜いて電極を作製した。対極として金属リチウムを用い、電解液としてLiPF₆/EC+DMC（富山薬品(株)製、商品名：LI-PASTE F1）を用いたコイン型モデルセルを作製し、0.5 mA/cm²の電流密度で0.01 V（vs. Li/Li⁺）まで定電流でリチウムを負極内に吸蔵（充電）させ充電容量を求めた。また、初回の放電容量は0.5 mA/cm²の定電流で1.1 V（vs. Li/Li⁺）まで放電させて求めた。さらに、0.5 mA/cm²で充電を行った後、6 mA/cm²の電流密度で1.1 V（vs. Li/Li⁺）まで放電させたときの放電容量を求め、0.5 mA/cm²

m²で放電したときの容量との比を求め、放電負荷特性（放電レート）を評価した。

【0019】上記試験の結果を表1に示す。試料番号11は、結着剤としてアクリル-スチレン共重合体の水性エマルジョンのみとし、カルボキシメチルセルロースを含まないスラリーから作製した負極塗膜による評価結果である。このスラリーの場合、天然黒鉛粒子の分散が不十分である。また、密着性評価の結果からも判るように、得られた負極塗膜では黒鉛粒子間の結合力および集電体である圧延銅箔との密着性が低い。そのために、電気抵抗値が増大し、放電容量も低いものとなった。なお、結着剤中のカルボキシメチルセルロースの配合比率（配合量）を増加することにより、スラリー中の天然黒鉛粒子の分散状態が向上し、得られる負極塗膜の密着性は向上する。しかしながら、試料番号16～19の結果に示すように、結着剤中のカルボキシメチルセルロース配合比率が30重量%を超えると、黒鉛粒子表面をカルボキシメチルセルロースが被覆して、リチウムイオンの出入り（放電および充電）を阻害すると共に電気絶縁性を高めるため、放電容量の低下と放電負荷特性の劣化をもたらす。

【0020】

【表1】

| 試料 番 号 | 結着剤配合比率 | | 密 着 性 | | 電 極 特 性 | |
|-----------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|---------------------|---------------------------|
| | アクリル- スチレン 共重合体 [重量%] | カルボキシ メチル セルロース [重量%] | 密着 強度 [gf] | 剥離 状態 (*) | 放電 容量 [mAh/g] | 放電レート 6mA/0.5mA [%] |
| 11 | 100 | 0 | 30 | 界面 | 340 | 70 |
| 12 | 95 | 5 | 60 | 凝集 | 370 | 82 |
| 13 | 90 | 10 | 92 | 凝集 | 370 | 85 |
| 14 | 80 | 20 | 110 | 凝集 | 355 | 80 |
| 15 | 70 | 30 | 153 | 凝集 | 356 | 75 |
| 16 | 60 | 40 | 160 | 凝集 | 320 | 60 |
| 17 | 40 | 60 | 175 | 凝集 | 255 | 55 |
| 18 | 20 | 80 | 200 | 凝集 | 225 | 50 |
| 19 | 0 | 100 | 250 | 凝集 | 170 | 40 |

(*) 界面：銅箔と負極塗膜との界面で剥離した状態(界面剥離)

凝集：負極塗膜が銅箔上に一部残り、塗膜が破断した状態
(凝集破壊)

【0021】＜実施例2＞負極活物質として、平均粒子径6 μ m、静置法における見掛け密度値が0.6 g/ccのメソフェーズカーボンマイクロビーズピッチ（MCMB）を用い、結着剤は、アクリル-シリコン共重合体の水性エマルジョン（中央理化工業(株)製、商品名：ES-105）とカルボキシメチルセルロースを用い、

その配合比率を90：10（重量比）として、スラリー中の結着剤配合量について検討した。その結果を表2に示す。なお、スラリー中の固形分は全て37重量%に調整した。また、評価した内容は実施例1に記載した内容と同様である。MCMBに対する結着剤の配合量が2重量%未満（試料番号21）の場合、MCMB粒子間の結

合力および負極塗膜と集電体（銅箔）との結合力が低い
ため、電気抵抗値が高く、電極特性（放電容量と放電レ
ート共に）が低い。これに対し結着剤の配合量を増加す
ることにより密着性が徐々に向上し、放電容量と放電レ
ートが良好になる。しかしながら試料番号27のよう

に、MCMBに対する結着剤の配合量が10重量%を超
えると、電気絶縁性が高くなるため放電容量と放電レ
ートが共に低下する。

【0022】

【表2】

| 試料 番号 | 結着剤 配合量 [重量%] | 密着性 | | 電極特性 | |
|----------|---------------------|------------------|----------|---------------------|---------------------------|
| | | 密着 強度 [gf] | 剥離 状態 | 放電 容量 [mAh/g] | 放電レート 6mA/0.5mA [%] |
| 21 | 1 | 10 | 界面 | 236 | 81 |
| 22 | 2 | 30 | 凝集 | 266 | 83 |
| 23 | 3 | 60 | 凝集 | 281 | 85 |
| 24 | 5 | 82 | 凝集 | 291 | 88 |
| 25 | 7 | 210 | 凝集 | 292 | 90 |
| 26 | 10 | 290 | 凝集 | 290 | 88 |
| 27 | 15 | 300 | 凝集 | 275 | 71 |

【0023】＜比較例1＞比較例1では、比較対象とし
て、フッ素系樹脂を結着剤として使用した有機溶剤型ス
ラリーにおける結着剤配合量の依存性を示す。実施例1
で用いた天然リン片状黒鉛に、ポリフッ化ビニリデン樹
脂（PVDF）を結着剤とし、N-メチル-2-ピロリ
ドン（NMP、試薬特級）を溶媒として用い、固形分2

9%のスラリーを調製した。この塗膜形成用スラリーを
塗布し、乾燥した後、ロールプレスによって塗膜密度値
を1.6 g/ccとした。上記試験の評価結果を表3に
示す。

【0024】

【表3】

| 試料 番号 | 結着剤配 合量 [重量%] | 密着性 | | 電極特性 | |
|----------|---------------------|--------------|----------|---------------------|---------------------------|
| | | 密着強度 [gf] | 剥離 状態 | 放電 容量 [mAh/g] | 放電レート 6mA/0.5mA [%] |
| 31 | 1 | 塗膜作製不能 | — | — | — |
| 32 | 2 | 塗膜作製不能 | — | — | — |
| 33 | 3 | 塗膜作製不能 | — | — | — |
| 34 | 5 | 5 | 界面 | 250 | 30 |
| 35 | 7 | 10 | 凝集 | 300 | 40 |
| 36 | 10 | 15 | 凝集 | 350 | 70 |
| 37 | 15 | 20 | 凝集 | 368 | 82 |

【0025】＜実施例3＞負極活物質として平均粒子径
24 μm、静置法における見掛け密度値が0.38 g/
ccのコークス焼成の人造黒鉛とエマルジョンにスチレ
ン-アクリル酸エステル共重合体（昭和高分子（株）製、
商品名：T I - 3052）とアクリル-シリコン共重
合体を、固形分重量比1：1で混合したものを用いて作
製した塗膜の密度値を変化させた場合の特性について試
験を行った。なお、人造黒鉛粉末に対する結着剤の配合
量は5重量%、結着剤中の混合エマルジョンとカルボキ
シメチルセルロースとの配合比率を90：10（重量
比）とし、固形分37%のスラリーを調製した。このス
ラリーを圧延銅箔上に塗布し、120℃、10分間乾燥
させた後、ロールプレスのギャップを変化させて塗膜の

密度を変化させた。密着性評価および初期放電容量の測
定評価は実施例1と同様にして行った。サイクル寿命は
0.5 mA/cm²の電流密度で充放電を500回繰り
返し、初回に対する放電容量の低下状態（保持率）を評
価した。上記試験の評価結果を表4に示す。試料番号4
1の塗膜密度値が0.7 g/ccの負極塗膜はロールプ
レス処理を行わなかった塗膜である。試料番号41のよ
うに塗膜密度が1.2 g/ccに満たない場合、人造黒
鉛粒子間の密着が不十分で電気抵抗が高いため放電容量
が低く、充放電による塗膜の膨張収縮の繰り返しによっ
て黒鉛粒子間の密着低下が著しくなる。反対に、試料番
号46のように塗膜密度が1.8 g/ccを超えると、
塗膜内部への電解液の浸透が悪くなり、放電容量が低下

する。

【0026】

【表4】

| 試料 番号 | 塗膜 密度 [g/cc] | 密着性 | | 電極特性 | |
|----------|--------------------|------------------|----------|---------------------|------------------------|
| | | 密着 強度 [gf] | 剥離 状態 | 放電 容量 [mAh/g] | サイクル寿命 (保持率) [%] |
| 41 | 0.7 | 55 | 凝集 | 347 | 80 |
| 42 | 1.2 | 85 | 凝集 | 341 | 85 |
| 43 | 1.4 | 90 | 凝集 | 341 | 86 |
| 44 | 1.6 | 92 | 凝集 | 330 | 87 |
| 45 | 1.8 | 97 | 凝集 | 338 | 86 |
| 46 | 1.9 | 98 | 凝集 | 328 | 86 |

【0027】＜比較例2＞比較例1と同様の材料を用いて、実施例3と比較検討する評価を行った。なお、天然黒鉛粉末に対する結着剤（PVDF樹脂）の配合量は10重量%とした。その評価結果を表5に示す。実施例3と比較して分かるように、水性エマルジョンを用いると、高い塗膜密度においても充放電が可能であり、密着

性に優れているために充放電サイクルにおける容量低下も少ない。これは、エマルジョン粒子が人造黒鉛表面を被覆せず、斑点状に黒鉛粒子に結合するためであると推察される。

【0028】

【表5】

| 試料 番号 | 塗膜 密度 [g/cc] | 密着性 | | 電極特性 | |
|----------|--------------------|------------------|----------|---------------------|------------------------|
| | | 密着 強度 [gf] | 剥離 状態 | 放電 容量 [mAh/g] | サイクル寿命 (保持率) [%] |
| 51 | 0.6 | 5 | 界面 | 367 | 50 |
| 52 | 1.2 | 10 | 界面 | 371 | 70 |
| 53 | 1.4 | 15 | 界面 | 355 | 76 |
| 36 | 1.6 | 25 | 界面 | 350 | 77 |
| 54 | 1.8 | 20 | 界面 | 300 | 77 |

【0029】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、この発明のリチウム二次電池の負極塗膜形成用スラリーは、水性であって、取扱い上安全な成分からなり、かつそれを使用

して形成した電池の負極塗膜は、炭素粒子相互および炭素粒子と集電体との密着性に優れ、放電容量が高く、さらに充放電サイクルにおける耐久性に優れた負極塗膜を形成することが可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 岡本 朋仁
京都府京都市南区吉祥院新田壱ノ段町5番地 ジーエス・メルコテック株式会社内
(72)発明者 村井 哲也
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内
(72)発明者 大関 克知
千葉県香取郡多古町水戸1番地 日立粉末冶金株式会社香取工場内

(72)発明者 遠藤 弘一
千葉県香取郡多古町水戸1番地 日立粉末冶金株式会社香取工場内
(72)発明者 白髭 稔
千葉県香取郡多古町水戸1番地 日立粉末冶金株式会社香取工場内

Fターム(参考) 5H003 AA04 AA06 AA10 BA03 BB04
BB11 BC01 BD01 BD02 BD04
BD05
5H014 AA02 BB06 BB08 EE01 EE08
HH01 HH06 HH08
5H029 AJ05 AJ11 AJ12 AK11 AL07
AL08 AM03 AM05 AM07 CJ08
CJ22 DJ08 DJ16 EJ12 EJ14
HJ02 HJ05 HJ08 HJ14